



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06181205 A**(43) Date of publication of application: **28 . 06 . 94**

(51) Int. Cl

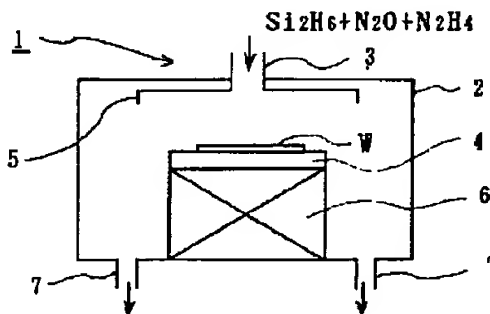
**H01L 21/316****H01L 21/205**(21) Application number: **04334142**(71) Applicant: **FUJITSU LTD**(22) Date of filing: **15 . 12 . 92**(72) Inventor: **MIENO FUMITAKE**(54) **METHOD OF MANUFACTURING  
SEMICONDUCTOR DEVICE**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To grow CVD oxide films of high quality by low temperature processing at a high film growth rate by depositing the oxide film using the reaction gases of hydrazine, nitrogen oxide, and silanes.

**CONSTITUTION:** With a wafer W placed on the susceptor 4, the pressure inside a reaction chamber 2 is maintained at 3Torr by exhausting the gas inside the reaction chamber 2 via an exhaust pipe 7 while introducing into the reaction chamber 2 via the gas inlet pipe 3 disilane gas ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) at a flow rate of 3sccm, hydrazine gas ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) at a flow rate of 10sccm, and nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) at a flow rate of 150 to 600sccm. Thus, the silicon oxide film is grown under these conditions by varying the temperature of heating the wafer W. Since the decomposition temperatures of silane gases such as  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , etc., are in the range 200 to 300°C, it is possible to grow the oxide film at low temperature and at high speeds if the  $\text{N}_2\text{O}$  gas is efficiently decomposed.





(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-181205

(43)公開日 平成6年(1994)6月28日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/316  
21/205

識別記号

庁内整理番号

X 7352-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-334142

(22)出願日 平成4年(1992)12月15日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 三重野 文健

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 岡本 啓三

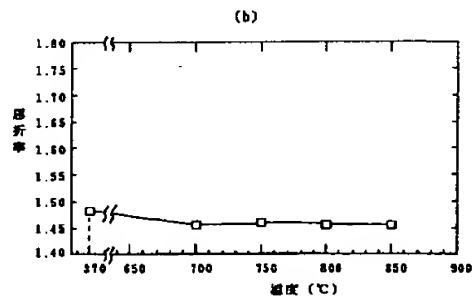
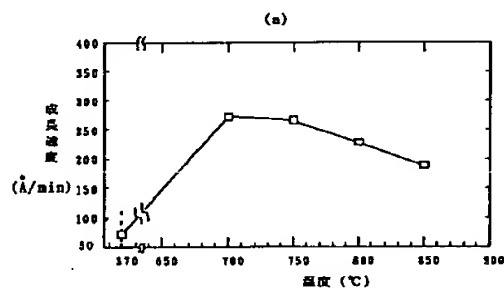
(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】 CVD酸化膜の成長工程を含む半導体装置の製造方法に関し、膜の成長速度が大きく、低熱処理下で良質のCVD酸化膜を成長すること。

【構成】 ヒドラジン、酸化窒素、シラン類の反応ガスを使用して酸化膜を堆積する工程を含む。

本発明の第1実施例の温度変化に対するCVD酸化膜の成長速度、屈折率の変化を示す特性図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ヒドラジン、酸化窒素、シラン類の反応ガスを使用して酸化膜を堆積する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】前記堆積の際の基板温度を370℃以上とすることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】前記酸化膜の堆積を、枚葉式成膜装置で行う場合には堆積圧力を0.1Torr～300Torrの範囲で行い、バッチ式成膜装置で行う場合には堆積圧力を0.1Torr～1.0Torrの範囲で行うことを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】前記酸化膜の表面に酸化窒素を導入して窒化することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】前記酸化膜を成長する前にヒドラジンを導入することにより、前記酸化膜の下地層の表面を窒化する工程を有することを特徴とする請求項1又は4記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】前記下地層の表面を窒化する前処理として、前記下地層の表面を水素ペーク、無水フッ酸処理のいずれかを行うことを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】前記下地層を窒化した後であって前記酸化膜を形成する前に、窒化膜を堆積する工程を含むことを特徴とする請求項5又は6記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】前記窒化膜の表面に酸化窒素を導入して酸化を行った後に、前記酸化膜を堆積することを特徴とする請求項7記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、CVD酸化膜の成長工程を含む半導体装置の製造方法に関する。

【0002】近年の超LSIにおいては、トータルでの熱処理の低減が必要となっている。64MDRAMにおいては、850℃、30分が限界である。そのため、CVD工程も熱処理を低減する必要がある。

## 【0003】

【従来の技術】CVD法によりシリコン酸化膜を形成する際の反応ガスとして、一般にシラン類と亜酸化窒素の混合ガスが使用されている。

【0004】成膜装置としては減圧縦型炉等のバッチ式が用いられており、これによれば成長温度800℃で堆積速度が30Å/minと小さく、成膜に伴う熱処理が長時間に及んでしまう。例えば1000Åの厚さに成長するためには33分かかる。

【0005】しかも、炉の温度の安定時間等を含めると、ウェハが加熱されている時間は1工程で3時間以上

に及ぶ。また、枚葉式の減圧CVD装置により酸化膜を形成する場合には、同じ反応ガスを使用し、その成長速度は、図3(a)に示すように800℃で90Å/minである。なお、図3において符号rは、シラン系ガスに対する亜酸化窒素ガスの流量比を示している。

【0006】ところが、この程度の高い成長温度では、ストレスなどの問題が生じるので、熱処理の温度を下げるのが好ましい。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、例えばバッチ式での酸化膜成長温度を725℃に下げれば、膜厚を均一にできる堆積速度が6Å/minとなり、3時間という長い堆積時間が必要となるので、スループットが低下する。

【0008】また、CVD酸化膜の膜質は屈折率によって評価でき、一般に、1.45が良いとされているが、枚葉式の減圧CVD装置によれば、成長温度が750℃以下では図3(a)のように成長速度が大きくなるのに反して、酸化膜の屈折率は図3(b)に示すように1.45よりもかなり大きくなるといった問題がある。

【0009】さらに、酸化膜の成長温度を例えば400℃前後にまで低下させると、その程度の温度では、バッチ式及び枚葉式のいずれを使用しても膜の成長が難しい。以上のことから低熱処理化は困難であり、超LSIの開発に支障をきたすおそれがある。

【0010】本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであって、膜の成長速度が大きく、低熱処理下で良質のCVD酸化膜を成長することができる半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記した課題は、ヒドラジン、酸化窒素、シラン類の反応ガスを使用して酸化膜を堆積する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法によって達成する。

【0012】または、前記堆積の際の基板温度を370℃以上とすることを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。または、前記酸化膜の堆積を、枚葉式成膜装置で行う場合には堆積圧力を0.1Torr～300Torrの範囲で行い、バッチ式成膜装置で行う場合には堆積圧力を0.1Torr～1.0Torrの範囲で行うことを特徴とする半導体装置の製造方法によって達成する。

【0013】または、前記酸化膜の表面に酸化窒素を導入して窒化することを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。または、前記酸化膜を成長する前にヒドラジンを導入することにより、前記酸化膜の下地層の表面を窒化する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。

【0014】または、前記下地層の表面を窒化する前処理として、前記下地層の表面を水素ペーク、無水フッ酸処理のいずれかを行うことを特徴とする半導体装置の製

造方法により達成する。

【0015】または、前記下地層を窒化した後であって前記酸化膜を形成する前に、窒化膜を堆積する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。または、前記窒化膜の表面に酸化窒素を導入して酸化を行った後に、前記酸化膜を堆積することを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。

【0016】

【作・用】本発明によれば、CVD法によりシリコン酸化膜を形成する際に、反応ガスとして、シラン類及び酸化窒素にヒドラジンを加えるようにしている。

【0017】ここで、シラン類の分解温度は200～300℃であるので、酸化窒素を効率良く分解できれば膜堆積は低温で高速で行うことができる。ここで酸化窒素の分解温度は600℃であり、それ以上の熱処理を行えば膜堆積が起きることになり、従来ではそのような条件で膜成長を行っていた。

【0018】これに対して、ヒドラジンを含有させると酸化窒素が還元し、これにより発生した酸素或いはその中間生成物はシラン類及びその中間生成物と反応して、効率良く反応ガスが消費されることになるので、低温で高い堆積速度が得られる。

【0019】また、これにより成長したシリコン酸化膜の屈折率は1.45前後であり、良質の膜が形成された。しかも、この方法によれば370℃という低温でも良質の膜が成長した。

【0020】なお、膜の均一性等を考慮すると、枚葉式成膜装置で行う場合には堆積圧力を0.1Torr～300Torrの範囲で行い、パッチ式成膜装置で行う場合には堆積圧力を0.1Torr～1.0Torrの範囲で行うのが最適である。

【0021】また、酸化膜を形成する前に、その下地層を窒化したり、その窒化処理の前に無水フッ酸処理や水素ペーク処理を行ったり、或いは、窒化の後にその上に窒化膜を設けたりしてもよい。さらに、その窒化膜の表面を酸化したり、酸化膜の表面を窒化してもよい。これらによれば、絶縁膜の耐圧が向上する。

【0022】

【実施例】そこで、以下に本発明の実施例を図面に基いて説明する。

(a) 本発明の第1実施例の説明

図1(a)は、本発明の第1実施例に用いる枚葉式CVD装置の一例を示す概要構成図、図2は、本発明の第1実施例により形成した酸化膜の温度変化に対する成長速度、屈折率の変化を示す実測図である。

【0023】図1(a)において符号1で示す枚葉式の減圧CVD装置は、反応室2と、反応室2内に反応ガスを導入するガス導入管3と、被成膜物のウェハWを載置するサセプタ4と、ガス導入管3の下端に取付けられてサセプタ4に対向するガス放出盤5と、サセプタ4を加熱

するヒータ6と、反応室2内に取付けられた排気管7とを有している。

【0024】次に、上記した枚葉式CVD装置1を使用してシリコン酸化膜を成長する工程を説明する。まず、ウェハWをサセプタ4に載せた状態で、排気管7を通して反応室2内のガスを排気して内部圧力を3Torrに保持しつつ、ガス導入管3から反応室2内にジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )を3sccm、ヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )を10sccm、亜酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )を150～600sccmの流量でそれぞれ導入する。

【0025】そして、この条件でウェハWの加熱温度を変えてシリコン酸化膜を成長したところ、図2(a)に示すような成長速度となった。ところで、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 等のシラン類の分解温度は200～300℃程度であるので、 $\text{N}_2\text{O}$ を効率良く分解できれば、酸化膜の堆積は低温かつ高速で行える。

【0026】本実施例では $\text{N}_2\text{H}_4$ を反応ガス中に混入させているので、これにより $\text{N}_2\text{O}$ が還元されて酸素或いはその中間生成物が生じる。これが $\text{Si}_2\text{H}_6$ 及びその中間生成物と反応し、効率良く反応ガスが消費されるために、従来に比べて700℃程度の低温でも堆積速度が低下せず、しかも、370℃でも60Å/minの成長がみられた。

【0027】一方、膜形成による屈折率を偏光解析法などにより調べると、図1(b)のようになり、370℃～850℃の広い範囲で屈折率が1.45前後とほぼ均一になり、低温でも良質な膜が得られた。

【0028】なお、枚葉式の場合には、膜厚、膜質の均一性を考慮して堆積圧力を0.1～300Torrの間で行うのがよい。

(b) 本発明の第2実施例の説明

図1(b)は、本発明の第2実施例に用いるパッチ式CVD装置の一例を示す概要構成図である。

【0029】図1(b)において符号11で示すパッチ式の縦型減圧CVD装置は、外側チューブ12aと上端開放形の内側チューブ12bからなる反応室12と、これを取り囲むヒータ13と、外側チューブ12aと内側チューブ12bとの間に接続された排気管14と、内側チューブ12bの下部側壁を貫通する複数のガスインジェクタ15とを有しており、また、排気管14は排気ポンプ16に接続されて反応室12内のガスを排気し、減圧するように構成されている。

【0030】また、内側チューブ12の中にはウェハバスケット17が取付けられ、このウェハバスケット17内には、複数のウェハWがガスの流れの方向に間隙をおいて収納される。

【0031】次に、上記した縦型CVD装置11を用いてシリコン酸化膜をウェハW上に形成する工程を説明する。まず、複数のウェハWをウェハバスケット17に取付け、これを反応室12の内側チューブ12b内に収納

する。

【0032】 について、排気管14を通して反応室12の中を減圧して内部圧力を0.2 Torrに保持しつつ、ガスインジェクタ15から $\text{Si}_2\text{H}_6$ を30 sccm、 $\text{N}_2\text{H}_4$ を100 sccm、 $\text{N}_2\text{O}$ を1.5~6.0 SLMの流量で供給し、ウェハW上にシリコン酸化膜を形成する。

【0033】 この場合も、第1実施例と同様に、370℃~800℃の熱処理で、 $\text{N}_2\text{H}_4$ により $\text{N}_2\text{O}$ が還元されて酸素或いはその中間生成物が生じる。これが $\text{Si}_2\text{H}_6$ 及びその中間生成物と反応し、効率良く反応ガスが消費されるために、低温で高い堆積速度が得られる。例えば、上記した条件で温度800℃の成長速度は約200 Å/minとなり、膜厚1000 Åの堆積時間は5分である。

【0034】 また、 $\text{N}_2\text{H}_4$ を加えることにより、第1実施例と同様に370℃での酸化膜の成長も可能になり、さらに、その屈折率も370~850℃の間で1.45を確保できた。

【0035】 なお、パッチ式によれば、膜圧、膜質の均一性の関係上、堆積圧力を0.1~1.0 Torrの範囲内で行うのがよい。

(c) 本発明のその他の実施例の説明

上記した2つの実施例では、単にシリコン酸化膜の成長について述べたが、その下地がシリコンの場合には、以下に述べる処理を行ってもよい。

【0036】 ①酸化膜を形成する前に成膜装置内でヒドラジンを導入し、シリコン層の表面を窒化し、その後上記した酸化シリコン膜を成長してもよい。

その窒化条件は、例えば、温度を800℃、雰囲気圧力を50 Torrとして、モノメチルヒドラジンを100 sccmの流量でリアクターに導入する。これを3分間行う。その後、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ を3 sccm、モノメチルヒドラジンを10 sccm、 $\text{N}_2\text{O}$ を150~600 sccmの流量で導入し、圧力を3 Torr、温度を800℃にして酸化シリコン膜を堆積する。

【0037】 なお、窒化する前に下地シリコンの表面を水素ペーク処理又は無水フッ酸処理を行ってもよい。その水素ペークをする場合には、例えば $\text{H}_2$ を50 SLMの流量で導入し、その温度を850℃、雰囲気圧力を20 Torrとして行う。また、無水フッ酸処理の場合には、例えば無水フッ酸(AHF; Anhydrous Hydrogen Fluoride)を100 sccmの流量で導入し、その雰囲気圧力を100 Torr、気温度を室温とする。

【0038】 ②また、酸化シリコン膜の下地層を窒化膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )とする場合には次のような工程を経てもよい。まず、温度を800℃、雰囲気圧力を50 Torrとしてモノメチルヒドラジンを100 sccmの流量でリアクターに導入し、3分間処理してシリコン層の表面を窒化した後に、連続して、加熱温度を800℃、圧力を3 Torrとし

て $\text{Si}_2\text{H}_6$ と $\text{N}_2\text{H}_4$ をそれぞれ50 sccm、10 sccmの流量で流し、これにより $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を堆積する。なお、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ の代わりに $\text{SiH}_4$ を用いる場合には、その流量を100 sccmとし、 $\text{N}_2\text{H}_4$ の代わりに $\text{NH}_3$ を20 sccmの量で導入してもよい。

【0039】 その後に、既述した条件で質の良い酸化シリコン膜を形成する。なお、シリコン表面を窒化する前に、上記したAHF処理や水素ペース処理を行ってもよい。

10 【0040】 ③さらに、上記した条件で成長した酸化シリコン膜に酸化窒素ガスを供給してその表面を窒化してもよい。

また、酸化シリコン膜の下地となる $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の表面に $\text{N}_2\text{O}$ を供給してその表面を酸化してもよい。この場合の酸化条件は、温度750℃、圧力100 Torrとし、酸化時間を30分とする。

【0041】 これらのように、シリコン表面を窒化した後に酸化シリコン膜を成長したり、その窒化の後に窒化膜と酸化シリコン膜を形成したり、酸化シリコン膜の表面を窒化する具体例としては、例えば薄膜トランジスタのゲート絶縁膜やEEPROMのフローティングゲート上の絶縁膜があり、これによれば耐圧が向上する。

20 【0042】

【発明の効果】 以上述べたように本発明によれば、CVD法によりシリコン酸化膜を形成する際に、反応ガスとしてシラン類、酸化窒素の他にヒドラジンを添加するようにしている。

30 【0043】 ここで、シラン類の分解温度は200~300℃である。また、酸化窒素はヒドラジンにより低温で還元されるので、これにより発生した酸素或いはその中間生成物は、シラン類及びその中間生成物と反応し、効率良く反応ガスが消費されるので、低温で高い堆積速度を得ることができる。

【0044】 また、これにより成長したシリコン酸化膜の屈折率は1.45前後であり、質の良い膜を形成できる。しかも、この方法によれば370℃という低温でも、良質の膜成長も可能になる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】 本発明に用いる減圧CVD装置の一例を示す概要構成図である。

【図2】 本発明の第1実施例の温度変化に対するCVD酸化膜の成長速度、屈折率の変化を示す特性図である。

【図3】 従来の方法による酸化膜成長の際の温度変化に対する成長速度と屈折率の変化を示す特性図である。

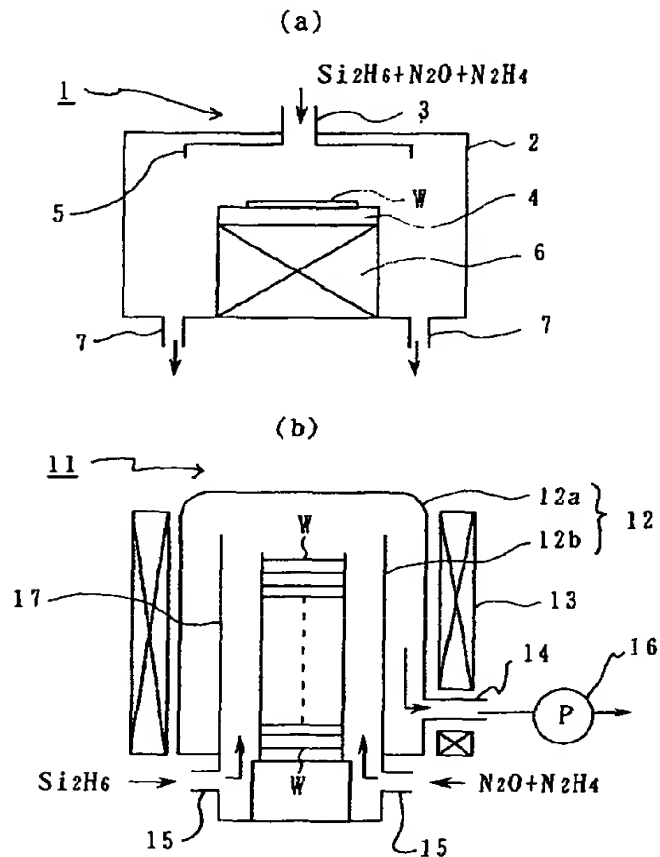
【符号の説明】

1 枚葉式減圧CVD装置

11 パッチ式減圧CVD装置

【図1】

本発明に用いる減圧CVD装置の一例を示す概要構成図

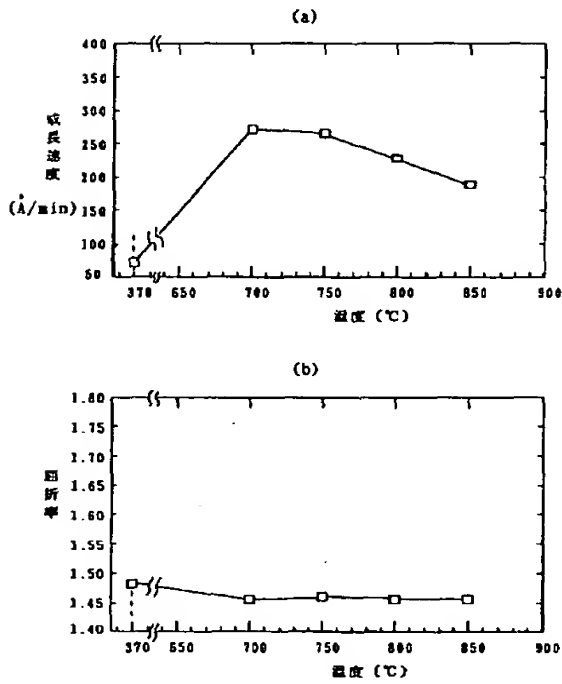


1: 枚葉式減圧CVD装置  
2: 反応室  
3: ガス導入管  
4: サセプタ  
5: ガス放出盤  
6: ヒータ  
7: 排気管

11: バッチ式縦型減圧CVD装置  
12: 反応室  
13: ヒータ  
14: 排気管  
15: ガスインジェクタ  
16: 排気ポンプ  
17: ウエハバスケット

【図2】

本発明の第1実施例の温度変化に対するCVD酸化膜の成長速度、屈折率の変化を示す特性図



【図3】

従来の方法による酸化膜成長の際の温度変化に対する成長速度と屈折率の変化を示す特性図

